

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-010342
(43)Date of publication of application : 14.01.2000

(51)Int.CI. G03G 9/087
B07B 7/086

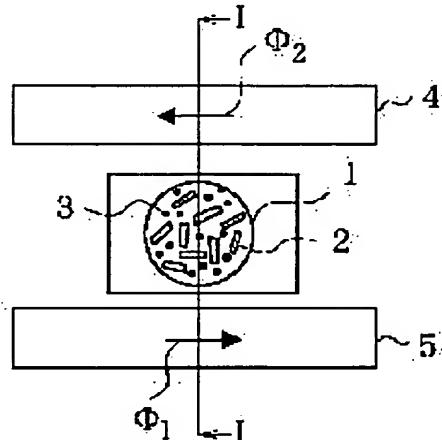
(21)Application number : 10-179381 (71)Applicant : CANON INC
(22)Date of filing : 25.06.1998 (72)Inventor : KATO MASAKICHI

(54) MANUFACTURE OF ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE DEVELOPING TONER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a manufacturing method of an electrostatic charge image developing toner capable of easily obtaining a toner product (particularly, the grain size distribution not more than $2 \mu m$ is not more than 40 number %) reduced in superfine particles capable of stably obtaining a high grade image even at endurance time without polluting a developing sleeve and an electric charging member.

SOLUTION: In a manufacturing method of an electrostatic charge image developing toner having a classifying process of toner composition powder 3, this manufacturing method of the electrostatic charge image developing toner is constituted in such a way that the toner composition powder 3 is sent into a dispersing area possessing a working piece 4, a moving magnetic field is made to act on the dispersing area from outside, random motion is generated in the working piece 2 by electromagnetic force on the basis of the interaction with the moving magnetic field, and after dispersing the toner composition powder 3 passing through the dispersing area, the dispersed powder is continuously introduced to a raw material particle accelerating nozzle of an air current system classifying device for classifying the powder by using a Coanda effect, and a classifying processing is performed on the toner composition powder 3 to obtain the toner.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-10342

(P2000-10342A)

(43)公開日 平成12年1月14日 (2000.1.14)

(51)Int.Cl.⁷

G 0 3 G 9/087
B 0 7 B 7/086

識別記号

F I

G 0 3 G 9/08 3 8 1 2 H 0 0 5
B 0 7 B 7/086 4 D 0 2 1
G 0 3 G 9/08 3 8 4

テマコト(参考)

(21)出願番号

特願平10-179381

(22)出願日

平成10年6月25日 (1998.6.25)

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全13頁)

(71)出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72)発明者 加藤 政吉

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(74)代理人 100077698

弁理士 吉田 勝広 (外1名)

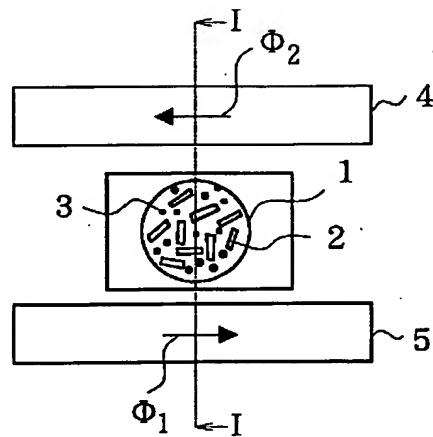
Fターム(参考) 2H005 AA02 AB04 AB06 EA05
4D021 FA24 FA25 FA30 HA10

(54)【発明の名称】 静電荷像現像用トナーの製造方法

(57)【要約】

【課題】 現像スリープや帯電部材を汚染せず、耐久時でも安定して高品位画像が得られる超微粒子が削減されたトナー製品（特に、 $2 \mu m$ 以下の粒度分布が40個数%以下）が容易に得られる静電荷像現像用トナーの製造方法の提供。

【解決手段】 トナー組成物粉体の分級工程を有する静電荷像現像用トナーの製造方法において、ワーキングピースが保有されている分散領域にトナー組成物粉体を送り込み、分散領域へ外部から移動磁界を作用させて、移動磁界との相互作用に基づく電磁力でワーキングピースにランダム運動を生起させ、分散領域を通過するトナー組成物粉体を分散させた後、分散された粉体を連続してコアンダ効果を利用して分級する気流式分級装置の原料粒子加速ノズルに導入し、トナー組成物粉体を分級処理してトナーを得る静電荷像現像用トナーの製造方法。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 トナー組成物粉体を分級する工程を有する静電荷像現像用トナーの製造方法において、ワーキングピースが保有されている分散領域にトナー組成物粉体を送り込み、該分散領域へ外部から移動磁界を作らせることによって、該移動磁界との相互作用に基づく電磁力で上記ワーキングピースにランダム運動を生起させ、上記分散領域を通過するトナー組成物粉体を分散させた後、分散された粉体を連続してコアンドア効果を利用して分級する方式の気流式分級装置の原料粒子加速ノズルに導入し、トナー組成物粉体を分級処理して静電荷像現像用トナーを得ることを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項 2】 静電荷像現像用トナーの重量平均粒径が $4 \sim 10 \mu\text{m}$ で、且つ、フロー式粒子像分析方法で測定された粒径が $2 \mu\text{m}$ 以下の粒子の粒度分布が40個数%以下である請求項1に記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項 3】 トナー組成物粉体が、重合性単量体組成物を重合することにより得られる請求項1又は請求項2に記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項 4】 静電荷像現像用トナーの重量平均粒径が $4 \sim 10 \mu\text{m}$ で、且つ、フロー式粒子像分析方法で測定された粒径が $2 \mu\text{m}$ 以下の粒子の粒度分布が25個数%以下である請求項1又は請求項3に記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、電子写真法に用いられる静電荷像現像用トナーの製造方法に関し、更に詳しくは、特に、所謂、重合トナーを効率よく製造することができる静電荷像現像用トナーの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 電子写真法は、米国特許第2,297,691号明細書に記載されている如き多数の方法が知られているが、一般的には、光導電性物質からなる感光体を利用し、種々の手段により該感光体上に電気的潜像を形成し、次いで該潜像をトナーを用いて現像を行って可視像とし、必要に応じて紙等の被転写材にトナー画像を転写した後、熱・圧力等により転写材上にトナー画像を定着して、複写物又は印刷物を得るものである。この際のトナーを用いて現像する方法、或いはトナー画像を定着する方法については、従来より各種の方法が提案されている。又、上記の潜像の現像に使用されるトナーは、一般的には、熱可塑性樹脂中に染料又は顔料からなる着色剤を溶融混練して、これらの着色剤が均一に分散されている溶融物（樹脂着色剤分散体）を冷却後、冷却物を微粉碎装置により微粉碎し、その後、得られた微粉碎物を分級機により分級して所望の粒径のトナー粒子を得る、所謂、粉碎法によって製造されている。

【0003】 上記した粉碎法によるトナーの製造方法では、かなり優れた特性のトナー（以下、粉碎トナーと呼ぶ）を製造し得るが、ある種の制限、即ち、トナー用材料の選択範囲に制限がある。例えば、分級に供される樹脂着色剤分散体が充分に脆く、経済的に可能な製造装置で微粉碎し得るものでなければならない。ところが、このような要求を満たすために樹脂着色剤分散体を脆くすると、該分散体を実際に高衝撃力で微粉碎した場合、形成された粒子の粒径範囲が広くなり易く、特に、比較的大きな割合で微粒子が含まれるという問題が生じる。更に、このように脆性の高い材料から得られるトナーは、複写機等の現像器中で、更なる微粉碎乃至は粉化を受け易い。又、この方法では、着色剤等の固体微粒子を樹脂中に完全に均一分散することが困難であり、その分散の度合によっては、画像形成時におけるカブリの増大、画像濃度低下、混色性或いは透明性の不良の原因となる恐れがあり、着色剤の分散には充分な注意を払わなければならぬ。又、粉碎粒子の破断面に着色剤が露出する事と、現像特性の変動を引き起こす場合もある。

【0004】 一方、これらの粉碎トナーの問題点を克服するため、特公昭36-10231号公報、特公昭43-10799号公報及び特公昭51-14895号公報等に、懸濁重合法トナーを初めとする各種重合法トナーやその製造方法が提案されている。例えば、懸濁重合法によってトナーを製造する場合には、重合性単量体、着色剤及び重合開始剤、更に必要に応じて、架橋剤、荷電制御剤、その他の添加剤を均一に溶解又は分散せしめて重合性単量体組成物を調製した後、該単量体組成物を、分散安定剤を含有する連続相、例えば、水相中に適当な搅拌機を用いて分散させ、同時に重合反応を行わせ所望の粒径を有するトナー粒子（以下、重合トナーと呼ぶ）を得ている。

【0005】 上記重合法を用いたトナーの製造方法では、粉碎工程を全く含まないため、粉碎トナーの場合のようにトナーに脆性が必要ではなく、結着樹脂として軟質の材料を使用することができる。又、粉碎しないので粒子表面への着色剤の露出が生じることがなく、均一な摩擦帶電性を有するトナーが得られるといった利点がある。更に、得られるトナーの粒度分布が比較的シャープであることから、分級工程の省略が可能であったり、分級した場合に高収率でトナーが得られる。又、トナーを製造する場合に上記したような重合法を用いれば、離型剤として低軟化点物質を多量にトナー中に内包化でき、従って、得られる重合トナーを耐オフセット性に優れたものとできる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、本発明者らが検討を重ねた結果、上記したような優れた利点を有する重合トナーであっても、長期にわたる耐久において、トナー或いは現像剤が劣化し、実用上不充分な性能

しか得られないことがある場合があった。本発明者の検討によれば、この原因として、トナー中に含有されている粒径が $2\text{ }\mu\text{m}$ 以下の粒子（以下、超微粒子と呼ぶ）の存在が挙げられることが分かった。従って、トナー製品中に含まれてくるこのような超微粒子の量が削減されるようにすることが必要である。

【0007】一方、粉体の分級については、各種の気流式分級装置及び気流式分級方法が提案されているが、トナーに好適に用いられているものとしては、可動部分を有しない慣性力分級装置がある。このようなものとしては、Loffler, F. and K. Maly : Symposium on Powder Technology D-2 (1981) に例示され、日鉄鉱業製として商品化されているエルボジェット分級装置や、Okuda, S. and Yasukuni, J. : Proc. Inter. Symposium on Powder Technology' 81, 771 (1981) に例示されている分級装置がある。

【0008】これらの気流式分級装置によれば、図3に示すように、分級室132の分級域に開口部を有する供給ノズル116から高速で気流と共に原料粉体が噴出され、噴出された粉体は、分級室132内のコアンドプロック126に沿って流れる湾曲気流の遠心力によって、粗粉と、中粉と、微粉とに分離されて分級域に入り、先端の細くなった分級エッジ117及び118により、粗粉と、中粉と、微粉とに分級が行われ、所望の粒径のトナー製品（中粉）が得られる。しかしながら、一般に物質は、細くなるに従って粒子間力の働きが大きくなるという特性があり、トナー粒子の場合も同様であり、微小サイズになると粒子同士の凝集力が大きくなって凝集し易くなるので、上述した粒径が $2\text{ }\mu\text{m}$ 以下の超微粒子を、 $4\sim 10\text{ }\mu\text{m}$ の粒子から分離するのは容易ではない。従って、従来の気流式分級機を用いた分級方法では、トナー製品中に含有される超微粒子を充分に削減させることが困難であった。

【0009】従って、本発明の目的は、上述の如き問題点を解決した静電荷像現像用トナーの製造方法を提供することにある。即ち、本発明の目的は、現像スリーブや帯電部材を汚染せず、耐久時においても安定して高品位画像を形成し得るトナー製品が得られる静電荷像現像用トナーの製造方法を提供することにある。更に、本発明の目的は、特に、フロー式粒子像分析方法で測定された粒径が $2\text{ }\mu\text{m}$ 以下の粒子の粒度分布が40個数%以下に制御された、上記の優れた特性を有するトナー製品が容易に得られる静電荷像現像用トナーの製造方法を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記の目的は、下記の本発明によって達成される。即ち、本発明は、トナー組成物粉体を分級する工程を有する静電荷像現像用トナーの

製造方法において、ワーキングピースが保有されている分散領域にトナー組成物粉体を送り込み、該分散領域へ外部から移動磁界を作成させることによって、該移動磁界との相互作用に基づく電磁力で上記ワーキングピースにランダム運動を生起させ、上記分散領域を通過するトナー組成物粉体を分散させた後、分散された粉体を連続してコアンド効果を利用して分級する方式の気流式分級装置の原料粒子加速ノズルに導入し、トナー組成物粉体を分級処理して静電荷像現像用トナーを得ることを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法である。特に、得られる静電荷像現像用トナーの重量平均粒径が $4\sim 10\text{ }\mu\text{m}$ であって、且つ、フロー式粒子像分析方法で測定された粒径が $2\text{ }\mu\text{m}$ 以下の粒子の粒度分布が40個数%以下、更に好ましくは25個数%以下である所望の粒度分布を有するトナー製品が得られる静電荷像現像用トナーの製造方法である。

【0011】

【発明の実施の形態】以下に、好ましい実施の形態を挙げて、本発明を更に詳細に説明する。本発明者は、上記した従来技術の課題を解決すべく鋭意検討の結果、コアンド効果を利用した従来の気流式分級装置によってトナー組成物粉体を分級し、所望の粒径を有するトナー製品を得る場合に、トナー製品中に超微粒子（例えば、粒径が $2\text{ }\mu\text{m}$ 以下の粒子）が極力含まれないようにすることが好ましく、このためには、上記気流式分級装置へトナー組成物粉体を導入する際に、電磁式分散手段を有する分散装置によって良好に分散された状態でトナー組成物粉体を導入すれば、超微粒子が容易に且つ効率よく取り除かれたトナー製品が得られることを知見して本発明に至った。更に、本発明者の検討によれば、上記の方法は、粉碎法によって得られたトナー組成物粉体を分級してトナー製品を製造する場合のみならず、重合法によって得られたトナー組成物粉体を分級してトナー製品を製造する場合においても有効であることが分かった。

【0012】本発明の静電荷像現像用トナーの製造方法では、トナー組成物粉体を分級する場合に、従来より用いられている気流式分級装置を使用するが、該気流式分級装置へトナー組成物粉体を導入する前に、電磁式分散手段を有する分散装置を用い、該装置の分散領域にトナー組成物粉体を送り込んで通過させて、良好に分散した状態の粉体を上記気流式分級装置に導入し、分級処理することを特徴とする。以下、本発明で使用する電磁式分散手段を有する分散装置について説明する。即ち、本発明においては、粉碎法或いは重合法によって調製されたトナー組成物粉体を、電磁式分散手段を有する分散装置の分散領域に送り、該分散領域を通過させるが、その通過する間に、分散領域に外部からの移動磁界を作成させることにより、移動磁界との相互作用に基づく電磁力で、分散領域に保有されているワーキングピースにランダム運動を生起させ、該ランダム運動によってトナー組

成物粉体に衝撃を加え、この衝撃によってトナー組成物粉体中の付着粒子をほぐし、分散させる。次に、上記分散領域を通過することによって分散したトナー組成物粉体を、コアンド効果を利用して粉体粒子を分級する気流式分級装置の原料粒子加速ノズルに導入し、該分級装置によって分級することにより、所望の粒径及び粒度分布を有するトナー粒子が得られる。

【0013】本発明に用いられる電磁式分散手段を有する分散装置について、添付図面に基づいて、より具体的に説明する。図1及び図2に、本発明の静電荷像現像用トナーの製造方法において好適に使用できる電磁式分散手段を有する分散装置の具体的な一例の断面図を示す。図1及び図2において、1は分散領域を示し、2はワーキングピースを示すが、これらの図に示されているように、分散領域1には、強磁性或いは非磁性導電材で作られた多数のワーキングピース2が収容されている。そして、このような分散領域1を中心にはんだ形で、その上下に、所謂リニアモータとしよく知られた移動磁界発生装置4及び5が対向配置されている。このため、移動磁界 Φ_1 、 Φ_2 が作用する磁場に置かれているワーキングピース2には、磁化、過電流が生じ、移動磁界 Φ_1 、 Φ_2 との相互作用に基づく電磁力が働く。このように構成することによって、上記ワーキングピース2には、移動磁界方向への並進力、浮上力が働き、又、重心の回りに自転する磁気トルクを受けて、更にこれに、ワーキングピースの分散領域1の壁との衝突が加わって、ワーキングピース2には、分散領域1中で複雑且つ激しいランダム運動が生起される。このワーキングピース2のランダム運動によって、分散領域1中を通過するトナー組成物粉体は、付着粒子をほぐされ、分散させられる。このような電磁式分散手段を有する分散装置としては、例えば、富士電機製造社製のLIMMACがある。

【0014】上記のような電磁式分散手段を有する分散装置を使用する本発明の静電荷像現像用トナーの製造方法では、具体的には、先ず、適宜な原料によって調製されたトナー組成物粉体を定量供給機より供給し、0.5～3m/秒の低速気流により空気輸送し、外部からの電磁力によってワーキングピース2がランダム運動をしている分散領域1内を通過させる。この結果、トナー組成物粉体は、分散領域1内を通過しながら分散される。従って、このトナー組成物粉体を、引き続き連続してコアンド効果を利用して粉体粒子を分級する方式の気流式分級装置の原料粒子加速ノズルに導入すれば、超微粒子の凝集が生じていない良好な分散状態のトナー組成物粉体を分級することができるので、超微粒子が容易に除去され、従来のものよりも超微粒子の含有量が格段に削減された分級品が得られる。

【0015】本発明において使用する電磁式分散手段を有する分散装置の分散領域1内には、瞬間に滞留するトナー組成物粉体の重量の約1/2～1の重量のワーキ

ングピース2が保有されていることが好ましい。又、電磁式分散手段を有する分散領域1の出入口には、これらのワーキングピース2の飛び出しを防止するための網が設けられていてもよい(不図示)。更に、本発明においては、分散領域1内に保有されているワーキングピースが、図1及び図2に示したように棒状の形状を有し、且つ、磁性材料で形成されたものであることが好ましい。棒状の形状としては、例えば、直径0.1～5mm、好ましくは0.2～1mmであって、長さ1～10mm、好ましくは2～8mmの形状を有するものが挙げられる。しかし、本発明において使用されるワーキングピースは、上記のものに限定されず、他の形状のものでも、非磁性導電材料で構成されたものであってもよい。更に、分散領域1内に保有されているワーキングピース2が、磁性材料から形成されているピースと非磁性導電材料から形成されているピースとが混合された状態のものでもよい。

【0016】本発明の静電荷像現像用トナーの製造方法では、上記した分散装置の分散領域を通過させることによってトナー組成物粉体を分散させた後、良好に分散された状態のトナー組成物粉体を連続してコアンド効果を利用して粉体粒子を分級する図3に示したような気流式分級装置に導入し、分級してトナー製品を得るが、気流式分級装置における分級操作は、例えば、次のように行われる。先ず、図3に示した排出口111、112及び113の少なくとも1つを介して分級室132内が減圧される。すると、下流側に分級室132に開口部を有する原料ノズル116が設けられている原料加速ノズル1.34内では、減圧によって分級室132内に向けて気流が生じ、更に、この気流に加えて、原料加速ノズル1.34の上流側に設置されているインジェクションノズル1.31からの圧縮空気(2～8kg/cm²、好ましくは3～6kg/cm²)によって、電磁式分散手段から連続的に導入部133を介して送られてくるトナー組成物粉体の移動が加速し、好ましくは、流速50～300m/秒程度の速度で、原料供給ノズル116を介して分級室132内に噴出する。上記のようにして分級室132内に導入された粉体の粒子は、コアンドブロック126のコアンド効果による作用と、粉体粒子と一緒に流入する空気の作用とによって、湾曲線30a、30b及び30c等を描いて移動し、原料粉体を構成している夫々の粒子の粒径及び慣性力の大小に応じ、大きい粒径の粒子(粗粒子)は湾曲線30aを描いて移動し、気流の外側、即ち、分級エッジ118の外側の第1分画へ、又、中間の粒径の粒子は湾曲線30bを描いて移動し、気流の真ん中、即ち、分級エッジ118と117の間の第2分画へ、更に、超微粒子を含む小さい粒径の粒子は湾曲線30cを描いて移動し、気流の内側、即ち、分級エッジ117の内側の第3分画に、夫々分級される。

【0017】上記したように、本発明によれば、電磁式

分散手段を有する分散装置の分散領域を通過しながら分散されたトナー組成物粉体を、連続的に、直接コアンドラム効果を利用して粉体粒子を分級する気流式分級装置の原料粒子加速ノズルに導入し、分級することによって、トナー組成物粉体中の超微粒子（例えば、粒径が $2\text{ }\mu\text{m}$ 以下の粒子）を容易に且つ確実に除外することができる所以、所望の粒径を有し、しかも超微粒子の存在が削減された状態の分級品（トナー製品）が容易に得られる。

【0018】従って、本発明の静電荷像現像用トナーの製造方法は、フロー式粒子像分析方法で測定された粒径が $2\text{ }\mu\text{m}$ 以下の粒子の粒度分布が40個数%以下であるような、超微粒子の存在が削減された粒度分布を有する静電荷像現像用トナーの製造を目的とする場合に有効である。更には、フロー式粒子像分析方法で測定された粒径が $2\text{ }\mu\text{m}$ 以下の粒子の粒度分布が25個数%以下であるような、超微粒子の存在が更に削減された粒度分布を有する静電荷像現像用トナーの製造を目的とする場合に特に有効である。即ち、先に説明した構成を有する本発明の静電荷像現像用トナーの製造方法によれば、これらの超微粒子の存在が極力削減された状態の静電荷像現像用トナーを容易に得ることができる。

【0019】本発明の静電荷像現像用トナーの製造方法によって容易に得られる、重量平均粒径が $4\sim 10\text{ }\mu\text{m}$ で、フロー式粒子像分析方法で測定された粒径が $2\text{ }\mu\text{m}$ 以下の粒子の粒度分布が40個数%以下、更に好ましくは、粒径が $2\text{ }\mu\text{m}$ 以下の粒子の粒度分布が25個数%以下であるような、超微粒子の存在が削減された静電荷像現像用トナー粒子は、下記に述べるような優れた特性を有する。即ち、静電荷像現像用トナー粒子が、重量平均粒径が $4\sim 10\text{ }\mu\text{m}$ であるような小粒径トナーを用いて長期にわたり画像をプリントアウトした場合に、超微粒子が多く含まれていると、これに起因してトナー或いは現像剤の劣化が生じ、実用上、不充分な性能しか得られない場合があった。本発明者の検討によれば、例えば、フロー式粒子像分析方法で測定された粒径が $2\text{ }\mu\text{m}$ 以下の粒子の粒度分布が40個数%を超えるような（更には、25個数%を超えるような場合においても）、超微粒子が多く存在しているトナーを長期耐久に使用すると、これらの超微粒子が、現像スリーブや帶電部材の汚染の原因となり易いため、トナーの帶電性の低下や、更には、現像スリーブ上のトナーのコート性の低下を生じる傾向があり、又、これらの超微粒子が外添剤を取り込んでしまうことを起こし易いため、トナーの流動性が低下し、画像濃度の低下を起したり、画像にスジムラが発生し易い等の弊害が生じる傾向があることがわかった。

【0020】更に、本発明の静電荷像現像用トナーの製造方法は、重合性単量体組成物を重合することにより得られる重合トナーであって、且つ、上記したような粒径及び粒度分布を有する超微粒子の存在が削減された小粒径の静電荷像現像用トナーを得ようとする場合に特に有

効である。即ち、一般的に、重合性単量体組成物を重合することにより得られる重合トナーは、実質的に球形であるため、超微粒子が多量に存在すると現像装置内で最密充填し易く、場合によっては、現像装置内の規制部材下流部分でトナーが密に充填し、トナーへの機械的負荷力が増加し、現像スリーブを汚染し易いため、特に、超微粒子の存在量を削減することが有効になる。更に、重合トナーを製造する際には、場合によっては、造粒及び重合工程で所望の粒径以外の超微粒子が発生することが起り易いため、本発明の静電荷像現像用トナーの製造方法を用いて重合トナーを製造することが有効になる。

【0021】本発明の静電荷像現像用トナーの製造方法によって重合トナーを得る場合には、下記に挙げるような重合性単量体、着色剤、添加剤等を含む重合性単量体組成物を重合することにより得られるトナー組成物粉体を、電磁式分散手段を有する分散装置の分散領域を通過させることによって良好に分散後、連続してコアンドラム効果を利用して分級する方式の気流式分級装置に導入し、分級して所望の粒径のトナー製品を得る。この場合に使用するトナー組成物粉体は、以下のような構成及び製造方法で得られる。本発明で使用する重合性単量体組成物を重合して得られるトナー組成物粉体に好ましく用いられる重合性単量体としては、具体的には、例えば、ステレン、o-(m-、p-)メチルステレン、m(p-)エチルステレン等のステレン系単量体；(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸ステアリル、(メタ)アクリル酸ベヘニル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸ジエチルアミノエチル等の(メタ)アクリル酸エステル系単量体；ブタジエン、イソブレン、シクロヘキセン、(メタ)アクリロニトリル、アクリル酸アミド等のエン系単量体が挙げられる。これらは、単独で、又は一般的には、出版物ポリマーハンドブック第2版III-P139~192 (John Wiley & Sons社製)に記載の理論ガラス転移温度(T_g)が $40\sim 75^\circ\text{C}$ を示すように、上記に挙げたような重合性単量体を適宜混合して用いる。即ち、理論ガラス転移温度が 40°C 未満の場合には、トナーの保存安定性や現像剤の耐久安定性の面から問題が生じ、一方、 75°C を超える場合は定着点の上昇をもたらし、特にフルカラートナーの場合においては各色トナーの混色が不充分となり色再現性に乏しく、更に、OHP画像の透明性を著しく低下させるため、高画質画像の形成の点で好ましくない。

【0022】上記した重合性単量体組成物を重合することにより得られるトナー組成物粉体の場合は、外殻樹脂中に低軟化点物質を内包化せしめたコア/シェル構造を有するトナー組成物粉体としてもよい。この場合には、

数平均分子量 (M_n) が 5,000 ~ 1,000,000 であって、重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) の比 (M_w/M_n) が、2 ~ 100 であるような外殻樹脂を用いることが好ましい。

【0023】この場合の外殻樹脂の分子量は、GPC (ゲルパーミエーションクロマトグラフィー) により測定した。具体的な GPC の測定方法としては、先ず、予め、トナーをソックスレー抽出器を用いてトルエン溶剤で20時間抽出した後、ロータリーエバポレーターでトルエンを留去せしめ、更に、低軟化点物質は溶解するが外殻樹脂は溶解し得ない有機溶剤、例えば、クロロホルム等を加えて充分洗浄を行った後、THF (テトラヒドロフラン) に可溶した溶液をポア径が 0.3 μm の耐溶剤性メンブランフィルターでろ過して、測定用サンプルを調製する。その後、このサンプルを、GPC としてウォーターズ社製 150C を用い、標準ポリスチレン樹脂の検量線を用い分子量分布を測定した。この際のカラム構成は、昭和電工製 A-801、802、803、804、805、806、807 を連結して使用した。

【0024】又、コア／シェル構造を有するトナーを製造する場合、外殻樹脂中に低軟化点物質を内包化せしめるために、外殻樹脂の他に更に極性樹脂を添加せしめることが特に好ましい。この際に用いられる極性樹脂としては、ステレンと (メタ) アクリル酸の共重合体、マレイイン酸共重合体、飽和ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂等が好ましく用いられる。これらの極性樹脂としては、特に、外殻樹脂、又は単量体と反応し得る不飽和基を分子中にあまり含まないものが好ましい。即ち、仮に、多くの不飽和基を有する極性樹脂を含む態様とした場合には、このような極性樹脂は、外殻樹脂層を形成する単量体との間で架橋反応が起き易く、極めて高分子量になり易いので、特に、フルカラー用トナーとして用いた場合に、四色トナーの混色に対して不利になり易い。

【0025】又、上記したようなコア／シェル構造を有するトナー組成物粉体に、更に最外殻樹脂層を設けて、分級に供されるトナー組成物粉体を構成してもよい。その際、耐ブロッキング性の更なる向上のためには、最外殻樹脂層のガラス転移温度を外殻樹脂層のガラス転移温度以上に設計すること、更に、定着性を損なわない程度に架橋された樹脂で形成することが好ましい。又、最外殻樹脂層には、帶電性向上のため、極性樹脂や荷電制御剤が含有されていることが好ましい。

【0026】上記のような最外殻樹脂層を設ける方法としては、特に限定されるものではないが、例えば、以下のような方法が挙げられる。

1. 重合反応後半、又は重合反応終了後、反応系中に、必要に応じて、極性樹脂、荷電制御剤、架橋剤等を溶解、分散したモノマーを添加し、これを重合粒子に吸着させ、重合開始剤を添加して重合を行う方法。

2. 必要に応じて、極性樹脂、荷電制御剤、架橋剤等を

含有したモノマーからなる乳化重合粒子、又はソープフリー重合粒子を反応系中に添加し、重合粒子表面に凝集、必要に応じて熱等により固着させる方法。

3. 必要に応じて、極性樹脂、荷電制御剤、架橋剤等を含有したモノマーからなる乳化重合粒子、又はソープフリー重合粒子を乾式で機械的にトナー粒子表面に固着させる方法。

【0027】本発明の静電荷像現像用トナーの製造方法において使用する重合性単量体組成物を重合することに

より得られるトナー組成物粉体に用いられる着色剤は、黒色着色剤としては、例えば、カーボンブラック、磁性体、以下に示すイエロー／マゼンタ／シアン着色剤を用い黒色に調色されたものが利用できる。イエロー着色剤としては、例えば、縮合アゾ化合物、イソインドリノン化合物、アンスラキノン化合物、アゾ金属錯体、メチン化合物、アリルアミド化合物に代表される化合物が用いられる。具体的には、例えば、C. I. ピグメントイエロー 12、13、14、15、17、62、74、83、93、94、95、109、110、111、122、129、147、168 等を好適に用いることができる。

【0028】マゼンタ着色剤としては、例えば、縮合アゾ化合物、ジケトピロロピロール化合物、アンスラキノン、キナクリドン化合物、塩基染料レーキ化合物、ナフトール化合物、ベンズイミダゾロン化合物、チオインジゴ化合物、ペリレン化合物が用いられる。具体的には、C. I. ピグメントレット 2、3、5、6、7、23、48；2、48；3、48；4、57；1、81；1、122、144、146、166、169、177、184、185、202、206、220、221、254 等が特に好ましい。

【0029】本発明に用いられるシアン着色剤としては、例えば、銅フタロシアニン化合物及びその誘導体、アンスラキノン化合物、塩基染料レーキ化合物等が利用できる。具体的には、C. I. ピグメントブルー 1、7、15、15：1、15：2、15：3、15：4、60、62、66 等が特に好適に利用できる。これらの着色剤は、単独又は混合し更には固溶体の状態で用いることができる。本発明の着色剤は、カラートナーの場合、色相角、彩度、明度、耐候性、OHP 透明性、トナー中の分散性の点から選択される。該着色剤の添加量としては、樹脂 100 重量部に対して、1 ~ 20 重量部程度である。黒色着色剤として磁性体を用いた場合には、他の着色剤と異なり、樹脂 100 重量部に対して、40 ~ 150 重量部添加して用いる。

【0030】又、本発明においては、上記トナー組成物粉体中に、必要に応じて荷電制御剤を用いることができるが、この際に使用する荷電制御剤としては、公知のものが利用できる。カラートナーの場合は、特に、無色で、トナーの帶電スピードが速く、且つ一定の帶電量を

安定して維持できる荷電制御剤を用いることが好ましい。更に、本発明において直接重合方法を用いる場合には、重合阻害性がなく、水系への可溶化物のない荷電制御剤を用いることが特に好ましい。

【0031】荷電制御剤の具体的化合物としては、ネガ系として、サリチル酸、ナフトエ酸、ダイカルボン酸の金属化合物、スルホン酸、カルボン酸を側鎖に持つ高分子型化合物、ホウ素化合物、尿素化合物、ケイ素化合物、カリーカスアレン等が利用でき、ポジ系としては、四級アンモニウム塩、該四級アンモニウム塩を側鎖に有する高分子型化合物、グアニジン化合物、イミダゾール化合物等が好ましく用いられる。これらの荷電制御剤は、樹脂100重量部に対して、0.5～10重量部程度用いることが好ましい。しかしながら、本発明においては、荷電制御剤の添加は必須ではなく、二成分現像方法を用いた場合においては、キャリアとの摩擦帶電を利用し、非磁性一成分ブレードコーティング現像方法を用いた場合においても、ブレード部材やスリーブ部材との摩擦帶電を積極的に利用することで、トナー中に必ずしも荷電制御剤を含有させる必要はない。

【0032】本発明で、直接重合方法を利用する場合には、重合開始剤として、例えば、2, 2'-アゾビス-(2, 4-ジメチルバレノニトリル)、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2, 2'-アゾビス-4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレノニトリル、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ系重合開始剤、ベンゾイルペルオキシド、メチルエチルケトンペルオキシド、ジイソプロピルペルオキシカーボネート、クメンヒドロペルオキシド、2, 4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド等の過酸化物系重合開始剤が用いられる。これらの重合開始剤の添加量は、目的とする重合度により変化するが、一般的には、単量体に対して0.5～20重量%添加して用いられる。開始剤の種類は、重合方法により若干異なるが、十時間半減期温度を参考に、単独又は混合し利用される。又、本発明においては、重合度を制御するため、公知の架橋剤・連鎖移動剤・重合禁止剤等を更に添加し用いることも可能である。

【0033】本発明の静電荷像現像用トナーの製造方法において、トナー組成物粉体として、重合性单量体組成物を懸濁重合によって重合して得られるトナー組成物粉体を用いる場合に、下記に挙げる分散剤を用いることができる。分散剤としては、例えば、無機系酸化物として、リン酸三カルシウム、リン酸マグネシウム、リン酸アルミニウム、リン酸亜鉛、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、メタケイ酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、ベントナイト、シリカ、アルミニウム、磁性体、フェライト等が挙げられる。有機系化合物

としては、例えば、ポリビニルアルコール、ゼラチン、メチルセルロース、メチルヒドロキシプロピルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩、デンプン等を利用して利用することができ、これらを水相に分散させて水系分散媒体を形成して使用すればよい。これら分散剤は、重合性单量体100重量部に対して、0.2～10.0重量部の範囲で使用することが好ましい。

【0034】これらの分散剤は、市販のものをそのまま用いてもよいが、細かい均一な粒度を有す分散剤の分散粒子を得るために、分散媒中で、高速搅拌下、上記に挙げたような無機化合物を生成させて水系分散媒体を形成して用いることもできる。例えば、リン酸三カルシウムの場合、高速搅拌下において、リン酸ナトリウム水溶液と塩化カルシウム水溶液を混合することで、懸濁重合方法に好適な分散剤を得ることができる。又、これらの分散剤の微細化のため、0.001～0.1重量部の界面活性剤を併用してもよい。この際に使用する界面活性剤としては、具体的には、市販のノニオン、アニオン、カチオン型の界面活性剤を利用することができ、例えば、ドデシル硫酸ナトリウム、テトラデシル硫酸ナトリウム、ペンタデシル硫酸ナトリウム、オクチル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、ラウリル酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、オレイン酸カルシウム等が好ましく用いられる。

【0035】本発明において使用する重合性单量体組成物を重合することにより得られるトナー組成物粉体の製造方法としては、以下の如き製造方法によって具体的に製造することが可能である。先ず、先に挙げたような重合性单量体中に、低軟化物質からなる離型剤、着色剤、荷電制御剤、重合開始剤その他の添加剤を加え、ホモジナイザー・超音波分散機等によって均一に溶解又は分散せしめた重合性单量体組成物を、分散安定剤を含有する水相中(水系分散媒体中)に、通常の搅拌機又はホモミキサー、ホモジナイザー、クレアミックス等により分散せしめる。

【0036】この際、好ましくは重合性单量体組成物からなる液滴が所望のトナー粒子のサイズを有するように、搅拌速度や搅拌時間を調整して造粒する。その後は、分散安定剤の作用により、粒子状態が維持され、且つ、粒子の沈降が防止される程度の搅拌を行えばよい。重合温度は40℃以上、一般的には、50～90℃の温度に設定して重合を行う。又、重合反応後半に昇温してもよく、更に、本発明の静電荷像現像用トナーの製造方法において製造されるトナーの耐久特性を向上させる目的で、未反応の重合性单量体、副生成物等を除去するために、反応後半、又は、反応終了後に、一部、水系分散媒体を留去してもよい。反応終了後、生成したトナー粒子を、洗净・ろ過により回収し、乾燥する。懸濁重合法においては、通常单量体組成物100重量部に対して、

水300～3,000重量部を分散媒として使用するのが好ましい。

【0037】本発明に使用される外添剤としては、例えば、以下のようなものが用いられる。金属酸化物（酸化アルミニウム、酸化チタン、チタン酸ストロンチウム、酸化セリウム、酸化マグネシウム、酸化クロム、酸化錫、酸化亜鉛等）、窒化物（窒化ケイ素等）、炭化物（炭化ケイ素等）、金属塩（硫酸カルシウム、硫酸バリウム、炭酸カルシウム等）、脂肪酸金属塩（ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム等）；カーボンブラック、シリカ等が挙げられる。これら外添剤は、トナー粒子100重量部に対して、0.01～10重量部が用いられ、好ましくは、0.05～5重量部が用いられる。これら外添剤は、単独で用いても、又、複数併用してもよい。夫々、疎水化処理を行ったものが、より好ましい。

【0038】本発明の静電荷像現像用トナーの製造方法は、上記のような重合トナーを得る場合に好適に使用できるが、勿論、従来、トナーの一般的な製造方法として用いられている粉碎法によって得られる粉碎トナーを製造する場合にも適用することができる。この場合は、接着樹脂、着色剤、必要に応じて、離型剤、荷電制御剤等の添加剤からなる材料を予備混合した後、2軸混練押し出し機等によって溶融混練を行った後、混練物を冷却後、粗粉碎し、その後、ジェット気流を使用した粉碎機等で微粉碎してトナー組成物粉体を得、得られるトナー組成物粉体を、電磁式分散手段を有する分散装置の分散領域を通過させることによって良好に分散後、連続してコアンダ効果を利用して分級する方式の気流式分級装置に導入し、分級して所望の粒径のトナー製品を得る。

【0039】上記した粉碎トナーを製造する場合に、トナー組成物粉体を作製する際に用いられる接着樹脂としては、一般に公知の樹脂が使用可能である。例えば、ポリスチレン、ポリ-p-クロロスチレン、ポリビニルトルエン等のスチレン及びその置換体の单重合体；スチレン-p-クロロスチレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体、スチレン- α -クロルメタクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルエチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソブレン共重合体、スチレン-アクリロニトリル-インデン共重合体等のスチレン系共重合体；ポリ塩化ビニル、フェノール樹脂、天然樹脂変性フェノール樹脂、天然樹脂変性マレイン酸樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリ酢酸ビニル、シリコーン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン、ポリアミド樹脂、フラン樹脂、エポキシ樹脂、キシレン樹脂、

ポリビニルブチラール、テルペン樹脂、クマロンインデン樹脂、石油系樹脂等を使用することができる。好ましい接着樹脂としては、スチレン系共重合体若しくはポリエステル樹脂である。

【0040】スチレン系共重合体のスチレンモノマーに対するコモノマーとしては、例えば、アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸デシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸オクチル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド等の二重結合を有するモノカルボン酸若しくはその置換体；例えば、マレイン酸、マレイン酸ブチル、マレイン酸メチル、マレイン酸ジメチルのような二重結合を有するジカルボン酸及びその置換体；例えば、塩化ビニル、酢酸ビニル、安息香酸ビニルのようなビニルエステル類；例えば、エチレン、プロピレン、ブチレン等のエチレン系オレフィン類；例えば、ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン等のビニルケトン類；例えば、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル等のビニルエーテル類；等のビニル単量体が挙げられ、これらを単独で、若しくは2つ以上で用いる。

【0041】スチレン系重合体又はスチレン系共重合体は、架橋されていてもよく、又、混合樹脂でも構わない。接着樹脂の架橋剤としては、主として2個以上の重合可能な二重結合を有する化合物を用いてもよい。例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタリン等の芳香族ジビニル化合物；例えば、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブタンジオールジメタクリレート等の二重結合を2個有するカルボン酸エステル；例えば、ジビニルアニリン、ジビニルエーテル、ジビニルスルフィド、ジビニルスルфон等のジビニル化合物；及び3個以上のビニル基を有する化合物；が挙げられ、これらが単独若しくは混合物として用いられる。

【0042】更に、粉碎トナーを製造する際に使用するトナー組成物粉体を作製する場合には、定着時の離型性向上、及び定着性向上の目的で、ワックス類を含有させることができる。そのようなワックス類としては、例えば、パラフィンワックス及びその誘導体、マイクロクリスタリンワックス及びその誘導体、フィッシャートロップシュワックス及びその誘導体、ポリオレフィンワックス及びその誘導体、カルナバワックス及びその誘導体等が挙げられる。これらの誘導体には、酸化物や、ビニル系モノマーとのブロック共重合物、グラフト変性物を含む。その他、アルコール、脂肪酸、酸アミド、エステル、ケトン、硬化ヒマシ油及びその誘導体、植物系ワックス、動物系ワックス、鉱物系ワックス、ペトロラクタ

ム等も利用できる。更に、トナー組成物粉体を作製する場合には、その他、着色剤、荷電制御剤、外添剤等を用いることができるが、いずれも、先に述べた重合トナーを製造する場合に使用する材料をいずれも用いることができる。

【0043】次に、本発明で用いた夫々の測定方法について述べる。トナーの平均粒径及び粒度分布は、コールターカウンターTA-II型（コールター社製）或いはコールターマルチサイザー（コールター社製）等、種々の方法で測定可能であるが、本発明においては、コールターマルチサイザーを用い、これに、個数分布、体積分布を出力するインターフェイス（日科機製）、及びPC9801パーソナルコンピューター（NEC製）を接続して測定した。電解液には、1級塩化ナトリウムを用いて1%NaCl水溶液を調製して用いたが、例えば、ISOTON R-II（コールターサイエンティフィックジャパン社製）を使用することもできる。具体的な測定法としては、先ず、上記した電解水溶液約100ml中に、分散剤として界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンスルфон酸塩を0.1～5ml加え、更に、測定試料を2～20mg加えて測定用試料を調製する。この試料が懸濁している電解液は、事前に超音波分散器で約1～3分間分散処理を行なった後、前記コールターマルチサイザーにより、アパーチャーとして100μmアパーアチャーを用いて、2μm以上のトナーの体積、個数を*

- ・水
- ・0.1モル/リットル-Na₃PO₄水溶液

次に、窒素置換と共に、ここに1.0モル/リットル-CaCl₂水溶液6.8重量部を添加して、Ca₃(PO₄)₂が分散されている水系分散媒体を調製した。※30

- ・スチレン単量体
- ・n-ブチラクリレート単量体
- ・C.I. ピグメントイエロー13
- ・飽和ポリエステル（テレフタル酸-プロピレンオキサイド変性ビスフェノールA）
- ・ジビニルベンゼン
- ・サリチル酸金属化合物
- ・エステルワックス（融点：59.5℃）

上記組成のうちエステルワックスを除いた各成分を混合し、アトライター（三井三池工業社製）を用い3時間分散させた後、エステルワックスを加え60℃に加温し1時間混合した。更に、この中に重合開始剤である2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレニトリル)8重量部を添加して重合性単量体組成物を調製した。

【0047】次に、前記で調製した水系分散媒体中に、上記で得られた重合性単量体組成物を投入して、クレアミックスCLM-30Sの回転数を2,800回転/分として10分間造粒した。その後、攪拌機としてプロペラ攪拌羽根を備えた容器に移し、回転数を50回転にして内温60℃で重合を継続させた。5時間後、重合温度

* 測定して体積分布と個数分布とを算出し、又、体積分布から体積基準の重量平均粒径を求めた。

【0044】2.0μm以下の超微粒子の粒度分布は、フロー式粒子像分析装置FPIA-1000（東亞医用電子社製）を用い、個数分布として測定した（測定範囲0.6μm以上）。測定方法としては、先ず、イオン交換水約20ml中に分散剤として、界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンスルfonyl酸塩を0.1～5ml加え、更に、測定対象の試料を2～20mg加え（FPIA-1000での測定粒子濃度が8000から20000個/μlになるように調整）、測定用試料を調製する。上記のようにして得られたイオン交換水中に試料が懸濁している測定用試料を、事前に、超音波分散機（エスエムティー社製UH-150型：出力150w、周波数20kHz、チップ先端径12mm）で2.5分間分散処理を行なった後、上記のフロー式粒子像分析装置FPIA-1000で測定を行った。

【0045】

【実施例】次に、実施例及び比較例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。

【実施例1】先ず、内容積200リットルの容器中に下記の組成を入れて混合後、60℃に加温し、クレアミックスCLM-30S（エム・テクニック社製〔使用ローターの最長径165mm、クリアランス0.5mm〕）を用いて回転数2,800回転/分で攪拌した。

910重量部

450重量部

※【0046】一方、下記のようにして重合性単量体組成物を調製した。

170重量部

30重量部

14重量部

15重量部

0.2重量部

2重量部

40重量部

を80℃に昇温し、加熱攪拌を3時間継続し、重合を完了した。重合反応終了後、減圧下で残存モノマーを留去し、冷却後、希塩酸を添加して分散剤を溶解し、固液分離、水洗、ろ過、乾燥することによりトナー組成物粉体を得た。得られたトナー組成物粉体について、コールターマルチサイザーで粒度分布を測定したところ、重量平均径6.6μmであって、4.0μm以下の粒子が32個数%、10.1μm以上の粒子が6.3重量%であった。更に、フロー式粒子像分析装置FPIA-1000で、粒径が2.0μm以下の粒子を測定したところ、48個数%であった。

【0048】次に、得られた上記のような粒度分布を有

するトナー組成物粉体を、下記に述べる電磁式分散手段（図1及び図2参照）の分散領域1内へ送り、ワーキングピース2のランダム運動による分散を行った。本実施例で用いた電磁式分散手段としては、富士電機製造社製LIMMACを用いたが、この場合の分散領域は、図1及び図2に示したように円筒状になっており、内部には、磁性材で形成された直径0.5mm及び長さ4mmの棒状のワーキングピースが200g保有されている。次に、分散された粉体を、図3に示したコアンド効果を利用して粉体粒子を分級する気流式分級装置（日鉄鉱業社製エルボ・ジェット分級機）の原料粒子加速ノズル134に、導入部133から導入して分級し、分級品（中粉）を得た。この分級品（トナー粒子）についてコールターマルチサイザーで粒度分布を測定したところ、重量平均径6.3μmであり、4.0μm以下の粒子が18個数%、10.1μm以上の粒子が0.3重量%の粒度分布を有していた。更に、フロー式粒子像分析装置FPIA-1000で粒径が2.0μm以下の粒子を測定したところ、16個数%であった。

【0049】次に、上記で得られたトナー粒子100部に対して、BET法による比表面積が200m²/gである疎水性シリカ1.5部を外添して現像剤を作製した。この現像剤を用いて、市販のカラーレーザービームプリンター（COLOR LASER SHOT LBP-2030 キヤノン製）改造機で、常温・常湿下、及び高温・高湿下の各条件下で10,000枚の画出し試験を行ったところ、画像濃度に変動及びムラもなく、鮮明且つ定着性に優れた画像が安定して得られた。又、現像装置からの飛散もなかった。

【0050】【比較例1】実施例1において、重合反応終了後、固液分離、水洗、ろ過、乾燥することによって得られたトナー組成物粉体を分級処理することなくトナー粒子として用いた。そして、このトナー粒子100部に対して、BET法による比表面積が200m²/gである疎水性シリカ1.5部を外添して現像剤とした。更に、実施例1と同様の画出し試験を行ったところ、高温・高湿の環境条件下において、2,000枚耐久付近から、現像装置からのトナーの飛散を起こし、又、画像にもかぶり及び濃度のムラが発生した。

【0051】【比較例2】実施例1において、重合反応終了後、固液分離、水洗、ろ過、乾燥することにより得られたトナー組成物粉体を、実施例1で使用したと同様のコアンド効果を利用して粉体粒子を分級する気流式分級装置を用いて分級を行って分級品（トナー粒子）を得た。但し、トナー組成物粉体を気流式分級装置の原料粒子加速ノズル134に導入する際に、振動フィーダーを介して導入した。得られたトナー粒子についてコールターマルチサイザーで粒度分布を測定したところ、重量平均径が6.3μmであり、4.0μm以下の粒子が21個数%、10.1μm以上の粒子が0.5重量%の粒度

分布を有していた。更に、フロー式粒子像分析装置FPIA-1000で粒径が2.0μm以下の粒子を測定したところ、42個数%であった。上記で得られたトナー粒子100部に対して、BET法による比表面積が200m²/gである疎水性シリカ1.5部を外添して現像剤とした。更に、上記で得られた現像剤を用いて実施例1と同様の画出し試験を行ったところ、高温・高湿の環境条件下において、3,000枚耐久付近から、現像装置からのトナーの飛散を起こし、又、画像にも濃度のムラが発生した。

【0052】【比較例2】比較例2において、トナー組成物粉体を分級して得られた分級品を、再度、コアンド効果を利用して粉体粒子を分級する気流式分級装置の原料粒子加速ノズルに振動フィーダーを介して導入し再分級を行って再分級品（トナー粒子）を得た。得られたトナー粒子をコールターマルチサイザーで粒度分布を測定したところ、重量平均径6.3μmであり、4.0μm以下の粒子が18個数%、10.1μm以上の粒子が0.2重量%の粒度分布を有していた。更に、フロー式粒子像分析装置FPIA-1000で粒径が2.0μm以下の粒子を測定したところ、28個数%であった。上記で得られたトナー粒子100部に対して、BET法による比表面積が200m²/gである疎水性シリカ1.5部を外添して現像剤とした。更に、上記で得られた現像剤を用いて実施例1と同様の画出し試験を行ったところ、高温・高湿の環境条件下において、7,000枚耐久付近から、画像に濃度のむらが発生した。

【0053】【比較例4】比較例3において、再度分級して得られた再分級品を、更に、再度、コアンド効果を利用して粉体粒子を分級する気流式分級装置の原料粒子加速ノズルに振動フィーダーを介して導入して再分級を行って、再々分級品（トナー粒子）を得た。得られたトナー粒子をコールターマルチサイザーで粒度分布を測定したところ、重量平均径6.3μmであり、4.0μm以下の粒子が15個数%、10.1μm以上の粒子が0.1重量%の粒度分布を有していた。更に、フロー式粒子像分析装置FPIA-1000で粒径が2.0μm以下の粒子を測定したところ、18個数%であった。上記で得られたトナー粒子100部に対して、BET法による比表面積が200m²/gである疎水性シリカ1.5部を外添した。更に、この現像剤を用いて実施例1と同様の画出し試験を行ったところ、ようやく、実施例1とほぼ同様の良好な結果が得られた。

【0054】【比較例5】実施例1において、重合反応終了後、固液分離、水洗、ろ過、乾燥することにより得られたトナー組成物粉体を、三井三池工業社製の混合機であるヘンシェルミキサーを用いて1,700回転/分で5分間攪拌分散を行った後、実施例で使用したと同様のコアンド効果を利用して粉体粒子を分級する気流式分級装置で分級を行って分級品（トナー粒子）を得た。但

し、トナー組成物粉体を気流式分級装置の原料粒子加速ノズル134に導入する際に、振動フィーダーを介して導入した。上記で得られたトナー粒子についてコールターマルチサイザーで粒度分布を測定したところ、重量平均径 $6.3\text{ }\mu\text{m}$ であり、 $4.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下の粒子が21個数%であり、 $10.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上の粒子が0.5重量%の粒度分布を有していた。更に、フロー式粒子像分析装置FPIA-1000で粒径が $2.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下の粒子を測定したところ、42個数%であった。上記で得られたトナー粒子100部に対して、BET法による比表面積が $200\text{ m}^2/\text{g}$ である疎水性シリカ1.5部を外添して現像剤とした。更に、上記で得られた現像剤を用いて実施例1と同様の画出し試験を行ったところ、実施例1とほぼ同様に良好な結果が得られた。

[0055] [実施例2] 実施例1において、重合性单量体組成物を調製した際に使用したC.I. ピグメントイエロー13に代えてC.I. ピグメントブルー15:3を用い、更に、クリアミックスCLM-30Sの回転数を、2,800回転/分を2,500回転/分に代えて攪拌したこと以外は実施例1と同様にして、重合、固液分離、水洗、ろ過、乾燥することによりトナー組成物粉体を得た。上記で得られたトナー組成物粉体粒子について、コールターマルチサイザーで粒度分布を測定したところ、重量平均径が $7.7\text{ }\mu\text{m}$ であって、 $4.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下の粒子が31個数%、 $10.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上の粒子が11重量%であった。更に、フロー式粒子像分析装置FPIA-1000で粒径が $2.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下の粒子を測定したところ、54個数%であった。

[0056] 次に、上記で得られたトナー組成物粉体を、実施例1と同様に、電磁式分散手段の分散領域内を通過させ分散を行った後、分散された粉体を、コアンダ効果を利用して粉体粒子を分級する気流式分級装置の原料粒子加速ノズルに導入して分級し、分級品（中粉）を得た。この分級品（トナー粒子）についてコールターマルチサイザーで粒度分布を測定したところ、重量平均径 $6.8\text{ }\mu\text{m}$ であり、粒度分布が、 $4.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下の粒子が23個数%、 $10.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上の粒子が0.5重量%の粒度分布を有していた。更に、フロー式粒子像分析装*

- ・スチレン-1-ブチルアクリル共重合体
- ・C.I. ピグメントブルー15:3
- ・サリチル酸金属化合物
- ・ワックス（軟化点： 95°C ）

上記材料を予備混合した後、 130°C に設定した2軸混練押し出し機によって溶融混練を行った。混練物を冷却後、粗粉碎し、その後、ジェット気流を使用した粉碎機で微粉碎してトナー組成物粉体を得た。

[0060] 次に、上記で得られたトナー組成物粉体を、実施例1と同様に、電磁式分散手段の分散領域内を

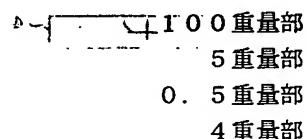
*置FPIA-1000で粒径が $2.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下の粒子を測定したところ、19個数%であった。上記で得られたトナー粒子100部に対して、BET法による比表面積が $200\text{ m}^2/\text{g}$ である疎水性シリカ1.5部を外添して現像剤とした。更に、上記で得られた現像剤を用いて実施例1と同様の画出し試験を行ったところ、実施例1とほぼ同様に良好な結果が得られた。

[0057] [比較例6] 実施例2において、重合反応終了後、固液分離、水洗、ろ過、乾燥することによって得られたトナー組成物粉体を分級処理することなくトナー粒子として用いた。そして、このトナー粒子100部に対して、BET法による比表面積が $200\text{ m}^2/\text{g}$ である疎水性シリカ1.5部を外添して現像剤とした。更に、この現像剤を用いて実施例1と同様の画出し試験を行ったところ、高温・高湿の環境条件下において、3,000枚耐久付近から、現像装置からのトナーの飛散を起こし、又、画像にもかぶり及び濃度のムラが発生した。

[0058] [比較例7] 実施例2において、重合反応終了後、固液分離、水洗、ろ過、乾燥することにより得られたトナー組成物粉体を、実施例1で使用したと同様のコアンダ効果を利用して粉体粒子を分級する気流式分級装置を用いて分級を行って分級品（トナー粒子）を得た。

但し、トナー組成物粉体を気流式分級装置の原料粒子加速ノズル134に導入する際に、振動フィーダーを介して導入した。得られたトナー粒子についてコールターマルチサイザーで粒度分布を測定したところ、重量平均径が $6.8\text{ }\mu\text{m}$ であり、 $4.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下の粒子が28個数%、 $10.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上の粒子が0.7重量%の粒度分布を有していた。更に、フロー式粒子像分析装置FPIA-1000で粒径が $2.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下の粒子を測定したところ、45個数%であった。上記で得られたトナー粒子100部に対して、BET法による比表面積が $200\text{ m}^2/\text{g}$ である疎水性シリカ1.5部を外添して現像剤とした。更に、上記で得られた現像剤を用いて実施例1と同様の画出し試験を行ったところ、高温・高湿の環境条件下において、2,500枚耐久付近から、画像にもかぶりが発生し、また濃度のむらが発生した。

[0059] [実施例3] 本実施例では、下記のようにして粉碎法によってトナー組成物粉体を作製した。



通過させて分散を行った後、分散された粉体を、コアンダ効果を利用して粉体粒子を分級する気流式分級装置の原料粒子加速ノズルに導入して分級し、分級品（中粉）を得た。この分級品（トナー粒子）について、コールターマルチサイザーで粒度分布を測定したところ、重量平均径 $8.7\text{ }\mu\text{m}$ であり、 $4.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下の粒子が13個数%であった。

21

数%、10. 1 μm 以上の粒子が22重量%の粒度分布を有していた。更に、フロー式粒子像分析装置FPIA-1000で粒径が2.0 μm 以下の粒子を測定したところ、19個数%であった。上記で得られたトナー粒子100部に対して、BET法による比表面積が200 m^2/g である疎水性シリカ1.0部を外添して現像剤とした。更に、上記で得られた現像剤を用いて実施例1と同様の画出し試験を行ったところ、耐久においても画像濃度に変動及びむらもなく良好な結果が得られた。

【0061】[比較例8] 実施例3において、微粉碎して得られたトナー組成物粉体を、コアンド効果を利用して粉体粒子を分級する実施例1で使用したと同様のコアンド効果を利用して粉体粒子を分級する気流式分級装置を用いて分級を行って分級品（トナー粒子）を得た。但し、トナー組成物粉体を気流式分級装置の原料粒子加速ノズル134に導入する際に、振動フィーダーを介して導入した。得られたトナー粒子についてコールターマルチサイザーで粒度分布を測定したところ、重量平均径8.7 μm であり、4.0 μm 以下の粒子が15個数%、10.1 μm 以上の粒子が26重量%の粒度分布を有していた。更に、フロー式粒子像分析装置FPIA-1000で粒径が2.0 μm 以下の粒子を測定したところ、41個数%であった。上記で得られたトナー粒子100部に対して、BET法による比表面積が200 m^2/g である疎水性シリカ1.0部を外添して現像剤とした。更に、この現像剤を用いて実施例1と同様の画出し試験を行ったところ、高温・高湿の環境下、8,000枚耐久後付近から画像にかぶりが発生し、又、ハーフトーン画像に濃度のむらが発生した。

【0062】

【発明の効果】 以上、説明のように、本発明によれば、例えば、重量平均粒径が4~10 μm の小粒径で、しかも、フロー式粒子像分析方法で測定した場合の粒径が2 μm 以下の粒子の粒度分布が、40個数%以下、更には、25個数%以下であるような、超微粒子の存在が格段に削減された静電荷像現像用トナーを容易に製造でき

22

る静電荷像現像用トナーの製造方法が提供される。本発明によれば、現像スリーブや帶電部材の汚染を生じることなく、耐久時においても安定して高品位画像が形成し得る静電荷像現像用トナーが容易に得られる。特に、本発明によれば、重合性单量体組成物を重合することにより得られる重合トナーを、現像スリーブや帶電部材を汚染せず、耐久時においても安定して高品位画像が形成し得る静電荷像現像用トナーとすることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明に使用される電磁式分散手段の構成を模式的に示す原理図である。

【図2】 図1の矢視I-Iの断面図である。

【図3】 コアンド効果を利用して粉体粒子を分級する気流式分級装置の断面図である。

【符号の説明】

1：分散領域

2：ワーキングピース

3：トナー組成物粉体

4、5：移動磁界発生装置

10 101：気流式分級装置

111、112、113：排出口

116：原料供給ノズル

117、118：分級エッジ

119：入気エッジ

120、121：気体導入調節手段

122、123：側壁

124、125：分級エッジブロック

126：コアンドブロック

127：上部ブロック

30 128、129：静圧計

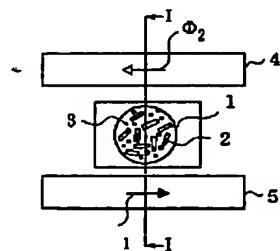
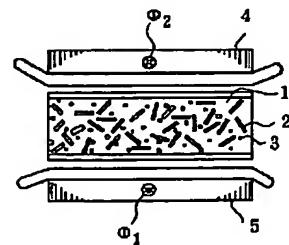
30a、30b、30c：粒子飛散方向

131：インジェクションエアー導入管

132：分級室

133：導入部

134：原料加速ノズル

【図1】**【図2】**

(13)

【図3】

